

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2 0 0 4 年 6 月 2 2 日

出 願 番 号

Application Number:

特 願 2 0 0 4 - 1 8 3 9 4 8

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 1 8 3 9 4 8

出 願 人

Applicant(s):

松下電器産業株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【官 公 司 名】	特 許 願
【整理番号】	2205050175
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01M 4/02 H01M 4/62 H01M 10/40
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】	鈴木 剛平
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】	生田 茂雄
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】	福本 友祐
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】	林 徹也
【特許出願人】	
【識別番号】	000005821
【氏名又は名称】	松下電器産業株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100072431
【弁理士】	
【氏名又は名称】	石井 和郎
【選任した代理人】	
【識別番号】	100117972
【弁理士】	
【氏名又は名称】	河崎 貢一
【選任した代理人】	
【識別番号】	100129632
【弁理士】	
【氏名又は名称】	仲 晃一
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	066936
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	0402033

【請求項 1】

複合リチウム酸化物からなる正極と、負極と、前記正極および負極の少なくとも一方の表面に接着された多孔膜と、前記正極と負極との間に介在するセパレータと、非水電解液からなるリチウムイオン二次電池であって、

前記多孔膜は、無機酸化物フィラーおよび膜結着剤からなり、

前記無機酸化物フィラーは、多結晶粒子を含み、前記多結晶粒子は、拡散結合した複数の一次粒子からなり、

前記多孔膜に含まれる前記膜結着剤の量が、前記無機酸化物フィラー 100 重量部あたり 4 重量部以下であり、

水銀圧入式ポロシメータで測定される前記多孔膜の細孔径分布において、累積体積が 90 % であるときの細孔径 D_{90} が、 $0.15 \mu m$ 以上であるリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

前記多孔膜に含まれる前記膜結着剤の量が、前記無機酸化物フィラー 100 重量部あたり 1 重量部以上である請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記一次粒子の平均粒径が、 $3 \mu m$ 以下である請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

前記多結晶粒子の平均粒径が、前記一次粒子の平均粒径の 2 倍以上であり、かつ $10 \mu m$ 以下である請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極の表面に接着された多孔膜を具備し、耐熱性と短絡に対する安全性に優れ、かつ放電特性にも優れたリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、起電力が高く、エネルギー密度が大きいことから、移動体通信機器、携帯電子機器等の主電源として用いられている。一般的なりチウムイオン二次電池は、リチウム複合酸化物からなる正極と、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な材料からなる負極と、前記正極と負極との間に介在する布状のセパレータと、非水電解液からなる。正極と負極とはセパレータを介して捲回され、柱状の極板群を構成している。

【0003】

セパレータは、正極と負極との間を電子的に絶縁する役目と、非水電解液を保持する役目とを持つ。セパレータとしては、ポリエチレン樹脂等からなる微多孔性シートが用いられる。しかし、微多孔性シートのような布状セパレータは、概して150℃以下の温度で熱変形する。そのため、釘のような鋭利な形状の突起物が電池を貫通した場合（例えば釘刺し試験時）、瞬時に発生する短絡反応熱により突起物の回りのセパレータが熱変形し、短絡部が拡大する。その結果、電池が異常に過熱された状態に至る可能性がある。

【0004】

従来、デンドライトを抑制する観点から、細孔構造を有するポリマー層と無機粒子を含むセラミック複合層とからなる布状セパレータを用いる技術が提案されている（特許文献1参照）。また、正負極が膨潤して電極間の電解液が不足した場合に電極間に電解液を補充する観点から、布状セパレータの負極と対面する側に電解液保持層を形成し、その層に無機粒子を分散させる技術が提案されている。

【0005】

これらの改良技術（特許文献1、2）は、デンドライトの抑制や高率放電特性の向上を目的とするものであり、内部短絡や釘刺し試験時の安全性を考慮したものではない。セラミック複合層は布状セパレータの一部であり、電解液保持層は布状セパレータと一体化されている。従って、内部短絡時には、短絡反応熱によりセラミック複合層や電解液保持層も収縮する。

【0006】

一方、電池の安全性を高める観点から、嵩密度の高い樹脂材料からなる多孔膜を、電極上に形成し、内部短絡時の多孔膜のシャットダウン効果を高める技術が提案されている（特許文献3参照）。なお、セパレータや多孔膜を構成する樹脂が軟化し、樹脂の細孔構造が閉塞して、イオンの移動が抑制される効果は、シャットダウン効果と呼ばれる。

【0007】

内部短絡時に多孔膜がシャットダウン効果を発現するには、樹脂材料のガラス転移点を低く設定する必要がある。しかし、釘刺し試験時には、試験条件にもよるが、短絡部の温度は局所的に数百℃を超えることがある。そのため、ガラス転移点の低い樹脂が過度に軟化したり、焼失したりして、短絡部が拡大する可能性がある。従って、シャットダウン効果を利用する技術は、内部短絡に対する絶対的な安全機構とはなり得ない。

【0008】

また、電極表面の凹凸に起因する内部短絡を防止する観点から、アルミナなどの無機酸化物フィラーと水溶性高分子からなる多孔膜を、電極上に形成する技術が提案されている（特許文献4参照）。耐熱性に優れた無機酸化物フィラーと水溶性高分子を含む多孔膜の場合、内部短絡時の多孔膜の変形は抑止される。

【0009】

しかし、大抵の高分子は、多孔膜の形成時に多孔膜の原料を分散させる液状成分で膨潤

るが、むしろは多孔膜中に電解液を取り込んで膨潤する。そのために、電極が変形したり、極板間のイオン伝導性が低下したりする。従って、多孔膜の膨潤に対する対策を講じなければ、短絡に対する安全性を高めることはできても、電池の放電特性を維持することは困難である。

【特許文献1】特開2001-319634号公報

【特許文献2】特開2002-8730号公報

【特許文献3】特開平11-144706号公報

【特許文献4】特開平9-147916号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、電極の表面に接着された多孔膜を具備するリチウムイオン二次電池において、多孔膜の膨潤による影響を緩和することにより、耐熱性と短絡に対する安全性に優れ、かつ放電特性にも優れたリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、複合リチウム酸化物からなる正極と、負極と、正極および負極の少なくとも一方の表面に接着された多孔膜と、正極と負極との間に介在するセパレータと、非水電解液からなるリチウムイオン二次電池であって、多孔膜は、無機酸化物フィラーおよび膜結着剤からなり、無機酸化物フィラーは、多結晶粒子を含み、多結晶粒子は、拡散結合した複数の一次粒子からなり、多孔膜に含まれる膜結着剤の量が、無機酸化物フィラー100重量部あたり4重量部以下であり、水銀圧入式ポロシメータで測定される前記多孔膜の細孔径分布において、累積体積が90%であるときの細孔径D₉₀が、0.15 μ m以上であるリチウムイオン二次電池に関する。

【0012】

多孔膜に含まれる膜結着剤の量は、無機酸化物フィラー100重量部あたり1重量部以上であることが好ましい。

【0013】

一次粒子の平均粒径は、3 μ m以下であることが望ましい。

多結晶粒子の平均粒径は、一次粒子の平均粒径の2倍以上であり、かつ10 μ m以下であることが望ましい。

【発明の効果】

【0014】

本発明に係る多孔膜は、膜結着剤が非水電解液で膨潤しても、膨潤による影響を強く受けることがなく、十分なイオン伝導性を維持する。従って、従来からの安全性の向上効果に加え、従来は達成することが困難であった放電特性を実現できる。すなわち、本発明によれば、負極の表面に接着された多孔膜を具備するにもかかわらず、耐熱性と短絡に対する安全性に優れ、かつ放電特性にも優れたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明のリチウムイオン二次電池は、複合リチウム酸化物からなる正極と、負極と、正極および負極の少なくとも一方の表面に接着された多孔膜と、正極と負極との間に介在するセパレータと、非水電解液を具備する。

【0016】

多孔膜は、正極および負極の少なくとも一方の表面に接着されていなければならない。例えばセパレータ上に多孔膜を接着しても、セパレータは一般に耐熱性が低いため、多孔膜自身の耐熱性にかかわらず、内部短絡に伴う発熱により、多孔膜がセパレータとともに収縮してしまう。

【0017】

また、多孔膜単独からなるシートを形成し、これを正極と負極との間に介在させることも実用的ではない。多孔膜単独からなるシートを形成する場合、シートの強度を保持する観点から、シートの厚みを相当に大きくする必要があり、その上、多量の膜結着剤を必要とする。このような多孔膜を用いると、電池特性や設計容量を維持することが困難になる。

【0018】

多孔膜は、無機酸化物フィラーおよび膜結着剤からなる。無機酸化物フィラーは耐熱性が高いため、多孔膜が電極表面に接着されている限り、例えば釘刺し試験時に形成される短絡部が短絡反応熱により拡大することがない。従って、短絡時にもリチウムイオン二次電池の高度な安全性が確保される。また、無機酸化物フィラーは、非水電解液で膨潤することもない。

【0019】

水銀圧入式ポロシメータで測定される多孔膜の細孔径分布において、累積体積が90%であるときの細孔径D90は、 $0.15\mu\text{m}$ 以上であることを要する。細孔径分布は、例えば細孔径と、その細孔径の細孔が占める体積（頻度）との関係を表す。累積体積は、細孔径の小さな細孔から、体積を順次に積算して算出される。

【0020】

細孔径D90が $0.15\mu\text{m}$ 以上である場合、多孔膜中の膜結着剤が非水電解液で膨潤しても、イオン伝導性を確保するために必要な細孔を多孔膜中に残存させることができると考えられる。細孔径D90が $0.15\mu\text{m}$ 未満である場合、多孔膜の全細孔に占める小さな細孔の割合が大きすぎて、多孔膜が膜結着剤の膨潤による影響を受けやすくなる。膜結着剤の膨潤による影響を更に低減する観点からは、細孔径D90が $0.2\mu\text{m}$ 以上であることが望ましい。ただし、細孔径D90が大きくなりすぎると、細孔が占める多孔膜中の体積割合が過剰となって多孔膜の構造が脆くなる。従って、細孔径D90は $2\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

【0021】

上記のような多孔膜内の細孔構造を具現化するために、無機酸化物フィラーとして、拡散結合した複数の一次粒子からなる多結晶粒子を用いる。なお、多結晶粒子は、必ずしも複数の一次粒子を明確に識別できる必要はなく、複数の一次粒子が連結したような状態を呈する粒子であればよい。

【0022】

多結晶粒子の形状は、樹枝状であることが好ましい。このような多結晶粒子は、多孔膜内で過度に緻密な充填構造を形成しにくいと、適度な空隙を形成するのに有利だからである。多結晶粒子には、例えば2～10個程度の一次粒子が溶融により連結した粒子や、2～10個程度の結晶成長中の粒子が途中で接触して合体した粒子等が含まれる。

【0023】

上記のような多結晶粒子には、種々の無機酸化物を用いることができる。例えばシリカ、アルミナ、チタニア等を用いることができ、特にアルミナやチタニアが好ましい。特に、 α -アルミナは、拡散結合した複数の一次粒子からなる多結晶粒子を容易に得ることができる点で好ましい。無機酸化物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0024】

ここで、多結晶粒子を構成する一次粒子の平均粒径は、 $3\mu\text{m}$ 以下であることが望ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下であることが更に望ましい。一次粒子の平均粒径が、 $3\mu\text{m}$ を超えると、フィラーの表面積低下に伴って膜結着剤が過剰となり、非水電解液による多孔膜の膨潤が起こりやすくなることがある。なお、多結晶粒子において一次粒子を明確に識別できない場合には、一次粒子の粒径は、多結晶粒子の節部(knot)の最も太い部分で定義される。

【0025】

一次粒子の平均粒径は、例えば多結晶粒子のSEM像やTEM像で、少なくとも2個の一次粒子の粒径を測定することにより、それらの平均として求めることができる。また、

一次粒子を加熱処理して拡散結合させることにより、多結晶粒子を得る物においては、原料の一次粒子の平均粒径（体積基準のメディアン径：D50）を、多結晶粒子を構成する一次粒子の平均粒径として取り扱うことができる。このような拡散結合を促す程度の加熱処理では、一次粒子の平均粒径は、ほとんど変動しない。

【0026】

多結晶粒子の平均粒径は、一次粒子の平均粒径の2倍以上であり、かつ $10\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。なお、多結晶粒子の平均粒径（体積基準のメディアン径：D50）は、例えばマイクロトラック社製の湿式レーザー粒度分布測定装置等により測定することができる。多結晶粒子の平均粒径が、一次粒子の平均粒径の2倍未満では、多孔膜が過度に緻密な充填構造をとることがあり、 $10\mu\text{m}$ を超えると、細孔が占める多孔膜中の体積割合が過剰となって多孔膜の構造が脆くなることがある。

【0027】

多結晶粒子を得る方法は特に限定されないが、例えば無機酸化物を焼結して塊状物とし、塊状物を適度に粉砕すれば得られる。また、粉砕工程を経ずに、結晶成長中の粒子を途中で接触させることにより、多結晶粒子を直接得ることもできる。

【0028】

例えば α -アルミナを焼結して塊状物とし、塊状物を適度に粉砕して、多結晶粒子を得る場合、焼結温度は $800\sim 1300^{\circ}\text{C}$ が好ましく、焼結時間は $3\sim 30$ 分が好ましい。また、塊状物を粉砕する場合、ボールミル等の湿式設備やジェットミル・ジョークラッシャー等の乾式設備を用いて粉砕を行うことができる。その場合、当業者であれば、粉砕条件を適宜調整することにより、多結晶粒子を任意の平均粒径に制御することができる。

【0029】

また、上記のような多孔膜内の細孔構造を具現化するためには、多孔膜に含まれる膜結着剤の量を、無機酸化物フィラー100重量部あたり4重量部以下にする必要があり、3重量部以下であることが好ましい。無機酸化物フィラーの空隙に配置される膜結着剤が少量でなければ、細孔径D90を $0.15\mu\text{m}$ 以上とすることは困難である。また、無機酸化物フィラーの空隙に配置される膜結着剤を少量に抑制することで、多孔膜の膨潤を効果的に抑制することもできる。一方、多孔膜の電極表面からの剥離や脱落を回避する観点から、膜結着剤の量は、無機酸化物フィラー100重量部あたり1重量部以上であることが好ましい。

【0030】

電極表面に接着された多孔膜は、無機酸化物フィラーおよび膜結着剤を含む塗料（以下、多孔膜塗料）を調製し、これを電極表面に塗布し、その塗膜を乾燥することで得られる。多孔膜塗料は、無機酸化物フィラーおよび膜結着剤を、フィラーの分散媒と混合することにより得られる。分散媒には、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等の有機溶媒や水が好ましく用いられるが、これらに限定されない。フィラー、膜結着剤および分散媒の混合は、プラネタリミキサ等の双腕式攪拌機やビーズミル等の湿式分散機を用いて行うことができる。多孔膜塗料を電極表面に塗布する方法としては、コンマロール法、グラビアロール法、ダイコート法等を挙げることができる。

【0031】

一般に、多孔膜塗料の分散度合が向上すると、膜結着剤がより強固に無機酸化物フィラーを被覆できるようになり、結着力が向上する。一方、多孔膜塗料の分散度合が向上すると、多孔膜の細孔径は小さくなる傾向がある。逆に、多孔膜塗料の分散度合が低くなると、結着力は低下する傾向がある。また、多孔膜塗料の分散度合が低くなると、膜結着剤が凝集するため、多孔膜の細孔径は大きくなる傾向がある。従って、細孔径D90を $0.15\mu\text{m}$ 以上にすると同時に多孔膜に十分な結着力を発現させるためには、多孔膜塗料の分散条件を適正化することが望ましい。

【0032】

多孔膜塗料の分散条件は、当業者であれば、目標とする塗料の完成状態に応じて適宜選択可能である。多孔膜塗料の分散状態は、例えば多孔膜塗料の調製に用いる設備の機構、

能力、移動不可能により変動するため、これらを適宜選好することにより容易に制御できる。例えば、設備として双腕式混練機を用いる場合とビーズミル等の分散機を用いる場合とでは、多孔膜塗料の分散状態は変動する。また、分散機の大きさや回転数等の設備能力、分散機への塗料原料投入量、塗料の固形分含有率、攪拌時間等の移動条件によっても、多孔膜塗料の分散状態は変動する。

【0033】

また、膜結着剤による無機酸化物フィラーの被覆度合を制御する観点からは、多孔膜塗料の塗布条件や、その塗膜の乾燥条件を適正化することが望ましい。具体的には、塗布速度を早くしたり、乾燥風量を大きくすることにより、膜結着剤の適度な凝集を促進することが望ましい。

【0034】

膜結着剤には、リチウムイオン二次電池の使用条件において熱化学的および電気化学的に安定な材料を用いることが望ましい。例えばポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ゴム粒子等を好ましく用いることができる。これらのうちでは、少量で十分な結着性を発揮できるという観点と、多孔膜に柔軟性を付与し得るという観点から、ゴム粒子を用いることが特に好ましい。また、ゴム粒子のなかでも、特にアクリロニトリル基を含むゴム粒子が好ましい。例えば、変性アクリロニトリルゴム、ポリアクリル酸誘導体等からなるゴム粒子を好ましく用いることができる。

【0035】

ゴム粒子を膜結着剤として用いる場合、膜結着剤は、さらに増粘剤を含むことが望ましい。ゴム粒子と併用する増粘剤は、一般に多孔膜塗料の調製に用いる分散媒に溶解する高分子からなる。このような増粘剤としては、PVDFやカルボキシメチルセルロース(CMC)を用いることができる。また、分散媒に溶解する変性アクリロニトリルゴム等も用いられる。

【0036】

多孔膜の厚みは、フィラーの形状にかかわらず2～10 μm であることが好ましく、3～7 μm であることが特に好ましい。多孔膜の厚みが2～10 μm である場合、多孔膜による安全性の向上と、電池のエネルギー密度とのバランスを特に良好に維持することができる。多孔膜の厚みが2 μm 未満では、多孔膜自体の耐熱性が低下するため、短絡時に電池の異常過熱が進行する可能性がある。一方、多孔膜の厚みが10 μm を超えると、電極、多孔膜およびセパレータからなる極板群の体積が増すため、電池のエネルギー密度が低下する。

【0037】

負極は、少なくともリチウムイオンの吸蔵および放出が可能な材料からなる負極活物質と、負極結着剤と、増粘剤とを含む合剤層を、負極集電体上に配置して形成される。

【0038】

負極活物質としては、各種天然黒鉛、各種人造黒鉛、石油コークス、炭素繊維、有機高分子焼成物等の炭素材料、酸化物、シリサイド等のシリコン、スズ含有複合材料、各種金属もしくは合金材料等を用いることができる。

【0039】

負極結着剤は、特に限定されないが、少量で結着性を発揮できる観点からゴム粒子が好ましく、特にスチレン単位およびブタジエン単位を含むものが好ましい。例えばスチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、SBRの変性体などを用いることができる。

【0040】

負極結着剤としてゴム粒子を用いる場合には、水溶性高分子からなる増粘剤を併用することが望ましい。水溶性高分子としては、セルロース系樹脂が好ましく、特にCMCが好ましい。負極結着剤には、他にPVDF、PVDFの変性体などを用いることもできる。

【0041】

負極に含まれるゴム粒子からなる負極結着剤および水溶性高分子からなる増粘剤の量は、負極活物質100重量部あたり、それぞれ0.1～5重量部であることが好ましい。

【0042】

負極集電体としては、銅箔等の負極電位下で安定な金属箔、銅等の金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。負極集電体は、表面に凹凸を設けたり、穿孔したりすることができる。

【0043】

正極は、少なくともリチウム複合酸化物からなる正極活物質と、正極結着剤と、導電剤とを含む合剤層を、正極集電体上に配置して形成される。

【0044】

リチウム複合酸化物としては、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、コバルト酸リチウムの変性体、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、ニッケル酸リチウムの変性体、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_2)、マンガン酸リチウムの変性体、これら酸化物の Co 、 Ni もしくは Mn の一部を他の遷移金属元素やアルミニウム、マグネシウム等の典型金属で置換したもの、あるいは広くオリビン酸と称される鉄を主構成元素とする化合物等が好ましい。

【0045】

正極結着剤は、特に限定されず、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、PTFE の変性体、PVDF、PVDF の変性体、変性アクリロニトリルゴム粒子 (日本ゼオン (株) 製の「BM-500B (商品名)」等) を用いることができる。PTFE や BM-500B は、増粘剤として CMC、ポリエチレンオキシド (PEO)、変性アクリロニトリルゴム (日本ゼオン (株) 製の「BM-720H (商品名)」等) と併用することが好ましい。

【0046】

導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、各種黒鉛などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0047】

正極集電体としては、アルミニウム箔等の正極電位下で安定な金属箔、アルミニウム等の金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極集電体は、表面に凹凸を設けたり、穿孔したりすることができる。

【0048】

非水電解液には、非水溶媒にリチウム塩を溶解させたものを用いることが好ましい。非水溶媒に溶解させるリチウム塩の濃度は、一般に $0.5 \sim 2 \text{ mol/L}$ である。

【0049】

リチウム塩としては、6 フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、ホウフッ化リチウム (LiBF_4) 等を用いることが好ましい。

【0050】

非水溶媒としては、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC) 等を用いることが好ましい。非水溶媒は、2 種以上を組み合わせ用いることが好ましい。

【0051】

電極上に良好な皮膜を形成させ、過充電時の安定性等を確保するために、ビニレンカーボネート (VC)、シクロヘキシルベンゼン (CHB)、VC もしくは CHB の変性体等を非水電解液に添加することが好ましい。

【0052】

セパレータは、リチウムイオン二次電池の使用環境に耐え得る材料からなるものであれば、特に限定されないが、ポリオレフィン樹脂からなる微多孔性シートを用いることが一般的である。ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが用いられる。微多孔性シートは、1 種のポリオレフィン樹脂からなる単層膜であってもよく、2 種以上のポリオレフィン樹脂からなる多層膜であってもよい。セパレータの厚みは、特に限定されないが、電池の設計容量を維持する観点から $8 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0053】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、以下の実施例は本発明を限定するものではない。

《実施例1》

(a) 正極の作製

正極活物質としてコバルト酸リチウム3kgと、正極結着剤として呉羽化学(株)製の「#1320(商品名)」(PVDFを12重量%含むNMP溶液)1kgと、導電剤としてアセチレンブラック90gと、適量のNMPとを、双腕式練合機にて攪拌し、正極合剤塗料を調製した。この塗料を正極集電体である厚み15 μ mのアルミニウム箔の両面に、正極リードの接続部を除いて塗布し、乾燥後の塗膜をローラで圧延して、正極合剤層を形成した。この際、アルミニウム箔および正極合剤層からなる極板の厚みを160 μ mに制御した。その後、円筒型電池(品番18650)の電池缶に挿入可能な幅に極板をスリットし、正極のフープを得た。

【0054】

(b) 負極の作製

負極活物質として人造黒鉛3kgと、負極結着剤として日本セオン(株)製の「BM-400B(商品名)」(スチレン-ブタジエン共重合体の変性体を40重量%含む水性分散液)75gと、増粘剤としてCMCを30gと、適量の水とを、双腕式練合機にて攪拌し、負極合剤塗料を調製した。この塗料を負極集電体である厚さ10 μ mの銅箔の両面に、負極リード接続部を除いて塗布し、乾燥後の塗膜をローラで圧延して、負極合剤層を形成した。この際、銅箔および負極合剤層からなる極板の厚みを180 μ mに制御した。その後、円筒型電池(品番18650)の電池缶に挿入可能な幅に極板をスリットし、負極のフープを得た。

【0055】

(c) 多孔膜の形成

住友化学工業(株)製の「アルミナAA03(商品名)」(体積基準のメディアン径: D50が0.3 μ mの α -アルミナの一次粒子)を、900℃で1時間加熱して、一次粒子を拡散結合により連結させて、多結晶粒子を得た。得られた多結晶粒子の体積基準のメディアン径: D50は2.6 μ mであった。

【0056】

得られた多結晶粒子を300gと、膜結着剤として日本セオン(株)製の「BM720H(商品名)」(変性ポリアクリロニトリルゴム粒子)を固形分(ゴム粒子分)で12g(多結晶粒子100重量部あたり4重量部)と、適量のNMPとを、特殊機化(株)製の内容積300mlの双腕式混練機(T.K.HIVIS MIX 1 model.1)にて攪拌し、固形分含有率60重量%で30分間の一次混練を行った。その後、一次混練物にNMPを追加して、固形分含有率30重量%で二次混練を行い、多孔膜塗料を調製した。

【0057】

この塗料を上記負極フープの両面に、グラビアロール法で、0.5m/分の速度で塗布し、120℃の熱風を0.5m/秒の風量で当てて乾燥させ、負極表面に接着された片面あたりの厚みが5 μ mの多孔膜を形成した。

【0058】

(d) 非水電解液の調製

ECとDMCとEMCとを体積比2:3:3で含む非水溶媒の混合物に、LiPF₆を1mol/Lの濃度で溶解して非水電解液を調製した。また、非水電解液100重量部あたり、VCを3重量部添加した。

【0059】

(e) 電池の作製

上述の正極、負極および非水電解液を用いて、以下の要領で品番18650の円筒型電池を作製した。まず、正極と負極とをそれぞれ所定の長さに切断した。正極リード接続部

には正極リードの一端を、負極リード接続部には負極リードの一端をてて41て41接続した。
その後、正極と負極とを、厚み20 μm のポリエチレン樹脂製の微多孔性シートからなるセパレータを介して捲回し、柱状の極板群を構成した。極板群の外面はセパレータで介装した。この極板群を、上部絶縁リングと下部絶縁リングで挟まれた状態で、電池缶に収容した。

【0060】

次いで、上記の非水電解液を5.5g秤量し、2回に分けて電池缶内に注入し、それぞれ133Paに減圧することで極板群に含浸させた。1回目は5g、2回目は0.5gの非水電解液を電池缶内に注入した。

【0061】

正極リードの他端は電池蓋の裏面に、負極リードの他端は電池缶の内底面に、それぞれ溶接した。最後に電池缶の開口部を、周縁に絶縁パッキンが配された電池蓋で塞いだ。こうして理論容量2Ahの円筒型リチウムイオン二次電池を完成した。

【0062】

《比較例1》

負極表面に多孔膜を形成しなかったこと以外、実施例1と同様の電池を作製した。

【0063】

《比較例2》

多孔膜の無機酸化物フィラーとして、住友化学工業（株）製の「アルミナAA03（商品名）」を一次粒子のまま用いたこと以外、実施例1と同様の電池を作製した。

【0064】

《実施例2》

多孔膜塗料の調製において、一次混練の時間を、10分、20分、45分または60分としたこと以外、実施例1と同様の電池をそれぞれ作製した。

【0065】

《実施例3》

多孔膜に含まれる膜結着剤であるBM720Hの量を、アルミナの多結晶粒子100重量部あたり、固形分で0.5重量部、1重量部、2重量部または6重量部としたこと以外、実施例1と同様の電池をそれぞれ作製した。

【0066】

《実施例4》

多孔膜の無機酸化物フィラーとして、富士チタン工業（株）製の「TA300（商品名）」（体積基準のメディアン径：D50が0.4 μm のチタニアの多結晶粒子であり、一次粒子の平均粒径は0.1 μm ）を用いたこと以外、実施例1と同様の電池を作製した。

【0067】

多孔膜塗料の調製工程における一次混練の時間と、無機酸化物フィラー100重量部あたりの膜結着剤の重量部と、負極外観との関係を表1に示す。

【0068】

	無機酸化物フィラー	一次混練の時間 (分)	膜結着剤の 重量部	多孔膜外観
実施例 1	7 μ m 多結晶粒子	30	4	変化なし
実施例 2	7 μ m 多結晶粒子	10	4	変化有り
	7 μ m 多結晶粒子	20	4	変化なし
	7 μ m 多結晶粒子	45	4	変化なし
	7 μ m 多結晶粒子	60	4	変化なし
	7 μ m 多結晶粒子	30	0.5	変化有り
実施例 3	7 μ m 多結晶粒子	30	1	変化なし
	7 μ m 多結晶粒子	30	2	変化なし
	7 μ m 多結晶粒子	30	6	変化なし
	7 μ m 多結晶粒子	30	4	変化なし
比較例 1	-	-	-	-
比較例 2	7 μ m 一次粒子	30	4	変化なし

【0069】

また、各電池が具備する多孔膜の細孔径分布において、累積体積が90%であるときの細孔径D90と、各電池の放電特性との関係を表2に示す。また、各電池の釘刺し試験の結果を表3に示す。

【0070】

【表 2】

	細孔径 D90 (μ m)	放電特性 容量比 (%)
実施例 1	0.23	94
実施例 2	0.34	94
	0.28	93
	0.17	92
	0.14	88
	0.32	95
実施例 3	0.29	94
	0.26	94
	0.13	87
	0.22	93
比較例 1	-	95
比較例 2	0.10	85

【0071】

	釘刺し試験			
	釘速度 5mm/秒		釘速度 180mm/秒	
	1 秒後温度 (℃)	90 秒後温度 (℃)	1 秒後温度 (℃)	90 秒後温度 (℃)
実施例 1	75	87	74	88
実施例 2	76	88	74	84
	78	89	75	83
	74	87	70	85
	79	88	74	87
実施例 3	80	88	75	84
	77	89	68	85
	76	91	75	85
	78	91	76	85
実施例 4	78	90	74	86
比較例 1	149	-	137	-
比較例 2	77	94	75	87

【0072】

なお、各評価は以下の要領で行った。

〔多孔膜の外観〕

負極上に多孔膜塗料を塗布後、乾燥して、形成された直後の多孔膜の状態を目視観察した。剥がれなどの不具合が見られたものを「変化有り」、その他を「変化なし」と表示した。

【0073】

〔細孔径 D90〕

(株) 島津製作所製の水銀圧入式ポロシメータ (9420) を用いて、多孔膜が接着された負極の細孔径分布を測定した。その結果、多孔膜の細孔径分布と負極の細孔径分布との和が得られた。一方、多孔膜を形成する前の負極のみの細孔径分布を測定した。次いで、多孔膜の細孔径分布と負極の細孔径分布との和から、負極のみの細孔径分布を差し引いて、多孔膜のみの細孔径分布を求めた。こうして得られた多孔膜のみの細孔径分布から、累積体積が 90 % であるときの細孔径 D90 を求めた。

【0074】

〔放電特性〕

捲回による欠け、クラックもしくは脱落のない極板群を具備する完成した電池に対し、2 度の予備充放電を行い、45℃環境下で 7 日間保存した。その後、20℃環境下で、以下の 2 パターンの充放電を行った。

【0075】

(1) 第 1 パターン

定電流充電：1400 mA (終止電圧 4.2 V)

定電圧充電：4.2 V (終止電流 100 mA)

定電流放電：400 mA (終止電圧 3 V)

【0076】

(2) 第 2 パターン

定電流充電：1400 mA (終止電圧 4.2 V)

定電圧充電：4.2 V (終止電流 100 mA)

定電流放電：4000 mA (終止電圧 3 V)

【0077】

このときの 400 mA での放電容量に対する 4000 mA での放電容量の割合 (容量比) を、放電特性の尺度として、百分率で求めた。容量比が大きい電池ほど放電特性に優れ

いる。

【0078】

〔釘刺し試験〕

充放電特性を評価後の電池について、以下の充電を行った。

定電流充電：1400mA（終止電圧4.25V）

定電圧充電：4.25V（終止電流100mA）

【0079】

充電後の電池に対して、その側面から、2.7mm径の鉄製丸釘を、20℃環境下で、5mm/秒または180mm/秒の速度で貫通させ、そのときの発熱状態を観測した。電池の貫通箇所における1秒後および90秒後の到達温度を測定した。

【0080】

以下、順を追って評価結果について記す。

まず、多孔膜を有さない比較例1の負極を用いた電池は、特に釘を低速で刺した場合に顕著な温度上昇が見られた。これは、従来のポリエチレン樹脂製の微多孔性シートからなるセバレータは、釘刺しによる短絡時に発生する熱により、熔融して、短絡個所が拡大するためである。

【0081】

負極表面に多孔膜を形成した比較例2の負極は、釘刺し試験では申し分のない結果が得られたが、放電特性が比較例1に比べて著しく劣化した。これは、比較例2の多孔膜の水銀圧入式ポロシメータで測定した細孔径D90が、0.10μmと小さ過ぎるためである。細孔径D90があまりに小さいと、膜結着剤の膨潤後に、多孔膜が保液性もしくはイオン伝導性を十分に維持できないと考えられる。

【0082】

比較例1、2に対し、アルミナが多結晶粒子からなる無機酸化物フィラーと少量の膜結着剤からなる多孔膜を用いた実施例1の電池は、釘刺し時の安全性のみならず、放電特性も比較例1と遜色のない結果を示した。これは、実施例1の多孔膜の細孔径D90径は、0.23μmと十分に大きいことから、膜結着剤の膨潤後も、多孔膜の保液性もしくはイオン伝導性が十分に確保されたためである。

アルミナに代えてチタニアの多結晶粒子からなる無機酸化物フィラーを用いた実施例4の電池も、実施例1と同等の結果を示した。

【0083】

実施例2の結果からは、多孔膜塗料の調製工程において、一次混練の時間が長過ぎる場合、膜結着剤が過度に分散されて、細孔径D90が小さくなり、高レベルの放電特性を実現できないことがわかる。一方、一次混練の時間を短くし過ぎると、放電特性と釘刺し時の安全性は申し分ないものの、多孔膜の剥がれが確認された。これは、一次混練が不十分なため、膜結着剤の過度な凝集が起こり、結着力が低下したためと考えられる。

【0084】

実施例3の結果からは、膜結着剤の量が多くなり過ぎると、細孔径D90が小さくなり、高レベルの放電特性を実現できないことがわかる。一方、膜結着剤の量を無機酸化物フィラー100重量部あたり0.5重量部まで減じると、放電特性および釘刺し時の安全性は申し分ないものの、多孔膜の剥がれが確認された。これは、結着力が不足したためと考えられる。

【0085】

多孔膜の剥がれの無い極板部分は電池の作製に供することができるが、生産歩留の低下を防ぐ観点からは、適正な一次混練を行うとともに、少なくとも無機酸化物フィラー100重量部あたり1重量部以上の膜結着剤を用いることが望ましいと言える。

【産業上の利用可能性】

【0086】

本発明は、電極の表面に接着された多孔膜を具備する耐熱性と短絡に対する安全性を重視したリチウムイオン二次電池に好適であり、多孔膜の膨潤による影響を緩和することに

より優れた放電特性を再現することが出来る。

!

【要 約】

【課題】電極の表面に接着された多孔膜を具備する耐熱性と短絡に対する安全性を重視したリチウムイオン二次電池において、多孔膜の膨潤による影響を緩和して優れた放電特性を達成する。

【解決手段】複合リチウム酸化物からなる正極と、負極と、正極および負極の少なくとも一方の表面に接着された多孔膜と、正極と負極との間に介在するセパレータと、非水電解液からなり、多孔膜は無機酸化物フィラーおよび膜結着剤からなり、フィラーは多結晶粒子を含み、多結晶粒子は拡散結合した複数の一次粒子からなり、多孔膜に含まれる膜結着剤の量がフィラー100重量部あたり4重量部以下であり、水銀圧入式ポロシメータで測定される多孔膜の細孔径分布において累積体積が90%であるときの細孔径D90が0.15 μm 以上であるリチウムイオン二次電池。

【選択図】なし

0 0 0 0 0 5 8 2 1

19900828

新規登録

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

松下電器産業株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005158

International filing date: 22 March 2005 (22.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-183948
Filing date: 22 June 2004 (22.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse